



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 94100827.8

Int. Cl. C09D 5/02, C08G 18.08

Anmeldetag: 21.01.94

Priorität: 26.01.93 DE 4301991

Anmelder: Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal(DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.94 Patentblatt 94/31

Erfinder: Brock, Thomas, Dr.
Kallweg 2
D-50354 Hürth(DE)
Erfinder: Döbert, Jürgen
Gevelsberger Strasse 149 b
D-45549 Sprockhövel(DE)

Bekannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

Vertreter: Türk, Gille, Hrabal, Leifert
Brucknerstrasse 20
D-40593 Düsseldorf (DE)

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Überzugsmitteln unter Verwendung von Modulsystemen.

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Überzugsmitteln mit abstimmbarem Effekt, durch Vermischen von mindestens zwei lagerbeständigen vorgemischten wässrigen Modulen (Bausteinen), bei dem

- A) mindestens ein wässriges, ein oder mehrere Effektpigmente, ein oder mehrere anionisch und oder nicht-ionisch stabilisierte wasserverdünnbare Bindemittel, ein oder mehrere organische Lösungsmittel, mindestens 20 Gew.-% Wasser, sowie gegebenenfalls lackübliche Additive enthaltendes Effektmodul, und
- B) mindestens ein wässriges, ein oder mehrere anionisch und oder nicht-ionisch stabilisierte wasserverdünnbare Bindemittel, Wasser, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösungsmittel, einen oder mehrere Vernetzer und oder lackübliche Additive enthaltendes Bindemittelmodul miteinander vermischt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmiteln mit abstimmbarem optischem Effekt unter Verwendung von Modulsystemen (Mischsystemen). Insbesondere ist es zur Herstellung langzeit-lagerstabilier wäßriger Effekt-Basislacke geeignet, die besonders in der Fahrzeug- und Fahrzeugeileckierung Anwendung finden können.

- 5 In der Fahrzeug- und Fahrzeugeileckierung setzt sich der Einsatz wasserverdünnbarer Lacksysteme immer mehr durch. Speziell im Bereich der wäßrigen Effekt-Basislacke besteht die Forderung nach einer ständig wachsenden Anzahl von Effekt-Farbtönen, was eine rationelle Fertigung und Lagerung zunehmend erschwert. Ein Weg zur Lösung dieses Problems besteht in der Bereitstellung einer begrenzten Anzahl lagerfähiger Einzelbausteine, die je nach gewünschtem Effektfarnton kurz vor der Applikation zum fertigen, wäßrigen Effekt-Basislack kombiniert werden.
- 10 So beschreibt die EP-A-399 427 ein Wasserbasislack-Baukastensystem bestehend aus 5 Bausteinen, die nach Kombination einen fertigen Wasserbasislack ergeben. Dabei ist es erfundungswesentlich, daß der Effektbaustein, der Baustein mit den metallhaltigen Pigmenten, wasserfrei hergestellt und gelagert werden muß. Dies geschieht durch Aufschließen metallischer Pigmente in einem in Lösungsmittel gelösten Alkyd-, Acrylat- oder Polyesterharz und organischem Lösungsmittel. So hergestellte Effektbausteine enthalten keine Neutralisationsmittel für saure Harze. Die damit formulierten Wasserbasislacke weisen somit einen unerwünscht hohen Lösungsmittelanteil auf und es ist ein separater Neutralisationsbaustein notwendig. Außerdem erfordert die Fertigung dieser Wasserbasislacke eine strenge Einhaltung in der Reihenfolge beim Vermischen der einzelnen Bausteine.
- 15 20 Weiterhin werden in den EP-A-0 468 293 sowie EP-A-0 471 972 wäßrige Lacke auf Basis von Wasserbasislacken beschrieben. Es ist jedoch erforderlich, daß der Effektbaustein wasserfrei ist.

Beschichtungsmittel mit genau festgelagter Tönung herzustellen. Insbesondere sollen damit wäßrige Lacke hergestellt werden. Das Mischsystem besteht aus verschiedenen Basisfarben (A), die weniger als 5 Gew.-% Wasser enthalten, bevorzugt wasserfrei sind und Pigmente, Lösungsmittel sowie wasserverdünnbare Bindemittel enthalten, und einer pigmentfreien wäßrigen Komponente (B), die insbesondere wasserverdünnbare Bindemittel und/oder Rheologieadditive enthält. Die in Komponente A enthaltenen wasserverdünnbaren Bindemittel liegen in Lösungsmittelform vor und müssen in Lösungsmittelform darstellbar sein. Die so formulierten Wasserbasislacke weisen deshalb einen unerwünscht hohen Lösungsmittelanteil auf. Die fertigen Überzugsmittel werden durch Mischen der Komponenten direkt vor der Applikation hergestellt, sie sind nicht lagerstabil.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmitteln, insbesondere zur Herstellung wäßriger einkomponentiger Effekt-Basislacke mit geringem Lösungsmittelgehalt unter Verwendung eines Modulsystems bzw. Mischsystems oder Baukastensystems, das über lange Zeit lagerstabil ist, wobei die einzelnen Module des Systems einfach miteinander vermischtbar sind, um einen gewünschten Effekt zu erzielen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch Verwendung eines Modulsystems, das ein Effektmodul mit einem hohen Wassergehalt enthält.

Ein Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmitteln mit abstimmbarem Effekt, durch Vermischen von mindestens zwei lagerbeständigen vorgemischten wäßrigen Modulen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- 40 A) mindestens ein wäßriges, ein oder mehrere Effektpigmente, ein oder mehrere wasserverdünnbare anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte Bindemittel, ein oder mehrere organische Lösungsmittel, mindestens 20 Gew.-% Wasser, sowie gegebenenfalls lackübliche Additive enthaltendes Effektmodul und
- 45 B) mindestens ein wäßriges, ein oder mehrere wasserverdünnbare anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte Bindemittel Wasser, gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösungsmittel, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Vernetzer und/oder ein oder mehrere lackübliche Additive enthaltendes Bindemittelmodul miteinander vermischt werden.

Das erfundungsgemäß eingesetzte Modulsystem kann zusätzlich zu dem Effektmodul A) und dem Bindemittelmodul B) beispielsweise enthalten:

- 50 C) mindestens ein, ein oder mehrere Pigmente und/oder Füllstoffe, ein oder mehrere anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte wasserverdünnbare Bindemittel und Wasser, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösungsmittel und/oder lackübliche Additive enthaltendes Farbmodul, und/oder
- 55 D) mindestens ein, eine oder mehrere organische oder anorganische die Rheologie steuernde Mittel (Rheologiekomponenten) und Wasser, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere wasserverdünnbare anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte Bindemittel und/oder ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthaltendes Rheologiemodul, und/oder

- Ei mindestens ein, ein oder mehrere Vernetzungsmittel, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösungsmittel Wasser ein oder mehrere anionisch und oder nicht-IONisch stabilisierte wasserverdünnbare Bindemittel und oder ein oder mehrere lackübliche Additive enthaltendes Vernetzermodul.
- Unter Modul werden hier lagerstabile getrennt lagerbare Bausteine (Mischbausteine) verstanden, aus denen durch Mischen ein fertiges Überzugsmittel hergestellt werden kann, das gegebenenfalls noch auf Applikationsviskosität eingestellt werden kann. Durch das Vermischen der einzelnen Module können gewünschte abstimmbare Effekte sowie gegebenenfalls abstimmbare Farbtönungen erhalten werden. Die Module können dem Hersteller beispielsweise in Form eines zumindest die Module A) und B) enthaltenden Baukastens bereitgestellt werden.
- Von jedem der Module A) bis Ei können verschiedene Ausführungsformen bereitgestellt werden. Auf diese Weise entstehen Moduireihen, die aus einem oder mehreren Modulen bestehen können.
- Das Effektmodul A) ist eine wässrige Zubereitung, die mindestens ein Effektpigment mindestens ein wasserverdünbares Harz (Bindemittel) sowie mindestens 20 Gew.-% Wasser, Anteile an organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls lackübliche Additive enthält.
- Als Effektpigmente dienen solche Pigmente, die einen dekorativen Effekt in Lacküberzügen bewirken und zusätzlich, jedoch nicht ausschließlich, einen farbgebenden Effekt bewirken können. Die Effektpigmente zeichnen sich insbesondere durch einen plättchenartigen Aufbau aus. Beispiele für Effektpigmente sind Metallpigmente, z.B. aus Aluminium, Stahl, Kupfer oder anderen Metallen. Interferenzpigmente wie z.B. titanoxidsbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium beschichteter Glimmer wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente.
- Im Handel ist eine Vielzahl dieser Effektpigmente erhältlich, die sich durch Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung und Teilchenform unterscheiden. Je nach gewünschtem Effekt im Lackfilm wird die Auswahl der Pigmente getroffen. Bevorzugt werden Effektmodule mit nur einem Pigment hergestellt. Es sind jedoch auch Effektmodule möglich die mehrere verschiedene Effektpigmente enthalten.
- Überraschenderweise hat sich im Rahmen der Erfindung gezeigt, daß für das erfindungsgemäße Verfahren Effektpigmente insbesondere Metallpigmente enthaltende wässrige Module bereitgestellt werden können, wobei die Metallpigmente auch aus wasserempfindlichen Metallen, wie Aluminium oder Stahl, bestehen können. Es hat sich gezeigt, daß dies insbesondere dann möglich ist, wenn die Effektmodule 3 bis 13 Gew.-% insbesondere 3,5 bis 4 Gew.-% des wasserempfindlichen Metallpigments enthalten. Dabei beträgt der zH-Wert vorzugsweise 7,2 bis 8,0, besonders bevorzugt 7,5 bis 8,0. Das Pigment-Bindemittel-Verhältnis beträgt in diesem Falle bevorzugt 0,02 : 1 bis 10 : 1, bezogen auf das Festkörpergewicht. Durch die Bereitstellung derartiger wässriger Effektmodule auf der Basis von Metallpigmenten kann durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Lackmaterial bereitgestellt werden, das einen besonders geringen Lösungsmittelgehalt aufweist.
- Die im Effektmodul enthaltenen wasserverdünbbaren Harze können eine anionische Ladung tragen. Dazu liegen anionische Harze in Form von mit Basen neutralisierten wässrigen Lösungen oder Dispersionen vor.
- Die im Effektmodul enthaltenen wasserverdünbbaren Harze können auch nicht-IONisch stabilisiert sein. Es können beispielsweise scharfe Harze eingesetzt werden, wie sie später für das Bindemittelmodul B) beschrieben werden.
- Im Fall anionischer Harze liegen die anionischen Gruppen bevorzugt als neutralisierte Carboxylgruppen vor, entsprechend einer Säurezahl von bevorzugt 15 - 70 mg KOH/g. Anionische Harze enthaltende wässrige Effektmodule besitzen bevorzugt pH-Werte von 7,0 bis 9,0.
- Es kann sich bei den Harzen um übliche filmbildende Bindemittel und oder um Pastenharze handeln. Es können beispielsweise Harze auf Polyester-, Polyacrylat- oder Polyurethanbasis sein, wie bei der Beschreibung der Bindemittelmodulreihe erläutert. Bevorzugt werden im Effektmodul als wasserverdünbare Harze Polyurethanharze eingesetzt.
- Es können auch wasserverdünbbare oder nichtwasserverdünbbare Vernetzerkomponenten im Effektmodul enthalten sein. Diese Vernetzerkomponenten werden nachfolgend bei der Beschreibung des Vernetzermoduls näher erläutert.
- Bevorzugt enthält jedes der wässrigen Effektpigmentmodule das gleiche Bindemittel oder Bindemittelgemisch. Damit kann auch durch Mischen unterschiedlicher Module eine konstante Bindemittelzusammensetzung erzielt werden.
- Weiterhin kann das Effektmodul geringe Anteile mindestens eines wasserlöslichen Lösungsmittels enthalten, wie Alkohole, z.B. Monocakkohole, wie Butanol, n-Propanol, Isopropanol; Etheralkohole z.B. Butoxyethanol, Butoxypropanol; Methoxypropanol; Dialkohole, wie Glycole, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol; Trialkohole, wie Glycerin; Ketone, z.B. Aceton, Methylethyketon, N-Methylpyrrolidon; Ether, z.B. Diisopropylglycoldimethylether.

Bevorzugt enthält das Effektmodul rheologiesteuernde Mittel. Dazu kann es sich um Substanzen oder Gemische handeln, die bei der Herstellung des Rheologiemoduls beschrieben werden. Diese können direkt bei der Herstellung des Effektmoduls zugesetzt werden oder als fertiges Rheologiemodul nachträglich zugemischt werden.

5 Weiterhin können im wäßrigen Effektmodul lackübliche Additive wie z.B. Netzmittel, Entschäumer, Neutralisationsmittel, Katalysatoren enthalten sein.

Die Herstellung des wäßrigen Effektmoduls erfolgt im allgemeinen so, daß das effektgebende Pigment, z.B. in Form einer handelsüblichen Paste, vorgelegt wird, mit wasserlöslichem organischen Lösemittel und Additiven versetzt und anschließend mit der wäßrigen Harzlösung unter Scheren vermischt wird.

10 Pulverförmige Effektpigmente werden zunächst mit Lösungsmittel und Additiven zu einer Paste verarbeitet. Es ist zu beachten, daß plättchenförmige Effektpigmente beim Vermischen nicht mechanisch beschädigt werden.

Es entstehen wäßrige, lagerstabile Effektmodule mit einem bevorzugten Pigment/Bindemittelverhältnis von 0,02 : 1 bis 10 : 1. Bevorzugt beträgt dabei der Festkörpergehalt des gesamten Effektmoduls 10 bis 40

15 Gew.-%. Das Gewichtsverhältnis von Wasser zu organischem Lösemittel innerhalb des wäßrigen Effektmoduls beträgt bevorzugt 12 : 1 bis 3 : 1. Der Wassergehalt im Effektmodul beträgt mindestens 20, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%.

Das Bindemittelmodul B) ist eine wäßrige Lösung oder Dispersion mindestens eines anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierten wasserlöslichen Bindemittels. Es handelt sich dabei um filmbildende Harze oder Pastenharze, wie sie in wäßrigen Überzugsmitteln, insbesondere in wäßrigen Basislacken, üblich sind.

20 Bevorzugt bezeichnet man diese Harze als Mischharze. Die filmbildenden Harze können Polyester-, Polyacrylat- oder -bevorzugt -acrylates-

rocknend sein.

Beispiele für geeignete nichtionisch stabilisierte Bindemittel sind solche Bindemittel, deren Wasserlöslichkeit durch Einbau von Polyethersegmenten in das Harzmolekül erreicht wird. Beispiele für derart stabilisierte Polyurethan- bzw. Polyurethanacrylharze sind in den EP-A-354 261, EP-A-422 357 und EP-A-424 705 beschrieben.

Bevorzugt enthält das wäßrige Bindemittelmodul anionisch stabilisierte Bindemittel. Beispiele dafür sind (Meth)acrylcopolymere, Polyesterharze oder bevorzugt Polyurethanharze.

30 Beispiele für geeignete wasserlösliche (Meth)acrylcopolymere sind den EP-A-399 427 und EP-A-287 144 zu entnehmen.

Beispiele für geeignete wasserlösliche Polyesterharze sind in DE-A-29 26 584, DE-A-38 32 142 und EP-A-301 300 beschrieben.

Es ist auch möglich Gemische solcher Bindemittel einzusetzen. Besonders geeignete Bindemittel sind solche, in denen (Meth)acrylcopolymer und Polykondensationsharz kovalent oder in Form interpenetrierender Harzmoleküle verbunden vorliegen. Beispiele für diese Harze als eine derartige Kombination von (Meth)acrylcopolymer und Polyesterharz sind in der EP-A-226 171 beschrieben.

Beispiele für die besonders bevorzugten anionisch stabilisierten Polyurethanharze sind in der Literatur in großer Vielfalt beschrieben. Es handelt sich dabei um wäßrige Polyurethandispersionen oder -lösungen oder um solche Bindemittel, in denen (Meth)acrylcopolymer und Polyurethanharz kovalent oder in Form interpenetrierender Harzmoleküle verbunden vorliegen. Geeignete PU-Dispersionen sind stabile, wäßrige Dispersionen mit einem Festkörper von 20 bis 50 %. Die Molmasse (M_w) der Harze kann in weiten Grenzen schwanken, von 1000 bis 500000, wobei filmbildende Bindemittel im oberen Zahlenbereich liegen. Pastenharze im unteren Zahlenbereich der Molmasse liegen.

45 Beispiele für Polyurethandispersionen, die durch Kettenverlängerung isocyanatfunktioneller Prepolymere mit Polyamin und/oder Polyol hergestellt werden können, finden sich in den EP-A-89 497, EP-A-228 003, DE-A-36 28 124 und EP-A-512 524.

Polyurethandispersionen, die durch Kettenverlängerung isocyanatfunktioneller Prepolymerer mit Wasser hergestellt werden können, sind in der DE-A-39 15 459 dargestellt.

50 Besonders bevorzugte Polyurethandispersionen dieses Typs sind in der noch nicht veröffentlichten P 42 24 617 der gleichen Anmelderin beschrieben. Dabei handelt es sich um selbstemulgierende Polyurethandispersionen, die bevorzugt, bezogen auf ihren Festkörper, im nicht neutralisierten Zustand eine Säurezahl von 5 bis 50, besonders bevorzugt über 10 und unter 30 haben. Das selbstemulgierbare Urethanharz hat bevorzugt eine Glasübergangstemperatur, die unter der Dispergiertemperatur liegt. Die Dispersion kann z.B.

55 so hergestellt werden, daß ein Urethanprepolymer hergestellt wird, indem man ein oder mehrere Polyisocyanate (a), bevorzugt Diisocyanate, mit einem Polyether- oder Polyesterdiol (b1) oder einer Mischung derselben, sowie gegebenenfalls eine oder mehrere niedermolekulare Polynydroxylverbindungen (b2) und

- eine oder mehrere Dimethylalkan-carbonsäuren (c) in einem NCO-OH-Äquivalenzverhältnis von 1,1 - 2,0 bevorzugt 1,1 - 1,9 : 1
- in einer Ein- oder Mehrstufenreaktion in einem hydrophilen organischen, von aktivem Wasserstoff freien Lösungsmittel umgesetzt. Anschließend erfolgt beispielsweise in der organischen Phase eine Kettenverlängerung mit Wasser, wobei die NCO-Gruppe beispielsweise 0,5 bis 3 Mole Wasser eingesetzt werden. Das so erhaltene Polymere kann nach oder während seiner Neutralisation mit einem Amin in weiterem Wasser emulgiert und das organische Lösemittel, falls erforderlich, abdestilliert werden.
- Beispiele für Polyurethandispersionen, die durch Kettenverlängerung von gegenüber Polyisocyanaten reaktiven, aktiven Wasserstoff enthaltenden PU-Polymeren mit Polyisocyanaten hergestellt werden, sind den DE-A-39 03 804 und DE-A-40 01 841 zu entnehmen.
- Weitere anionisch stabilisierte Polyurethan (PU)-Dispersionen sind in der noch nicht veröffentlichten P 42 28 510 der gleichen Anmelderin beschrieben. Dabei handelt es sich um wässrige Polyurethannardispersionen, die erhältlich sind durch Kettenverlängerung von
- einem oder mehreren Polyurethanharzen, die mindestens eine CH-acide Gruppe im Molekül enthalten, durch Umsetzung in wäßrigem oder nicht-wäßrigem Medium, mit
 - mindestens einer Verbindung, die mit mindestens zwei CH-aciden Gruppen reagieren kann und
 - gegebenenfalls Überführen eines im nicht-wäßrigen Medium erhaltenen Reaktionsproduktes in die wässrige Phase.
- Bevorzugt werden die Dispersionen lösemittelfrei hergestellt. Bevorzugt enthalten die Bindemittel noch reaktive funktionelle Gruppen.
- Das Polyurethannharz, das mindestens eine CH-acide Gruppe enthält, kann dabei auf verschiedene Weise hergestellt werden. Derartige CH-acide PU-Harze sind beispielsweise in der EP-A-0 367 051 beschrieben.
- Ein weiterer Weg zur Herstellung einer Dispersion derartiger Polyurethannarze verläuft durch Umsetzung vor einem Hydroxylgruppen enthaltenden Polyurethannarz mit mindestens einer ionischen Gruppe, das Harnstoffgruppierungen enthalten kann, in wasserfreiem Milieu, mit mindestens einer Verbindung, die mindestens eine zur Reaktion mit zumindest einem Teil der OH-Gruppen des Polyurethannarzes geeignete funktionelle Gruppe aufweist und darüber hinaus eine CH-acide Gruppe enthält und Überführen des erhaltenen Produktes nach Neutralisation in die wässrige Phase.
- Die Dispersionsen werden vor oder nach der Überführung in die Wassernase kettenverlängert mit einer Verbindung, die mit zwei CH-aciden Funktionen reagieren kann. Bevorzugt wird die Kettenverlängerung jedoch in der wässrigen Dispersion durchgeführt.
- Zur Kettenverlängerung geeignet sind Verbindungen, die mit CH-aciden Zentren reagieren können. Dabei muß mindestens eine zweifache Reaktionsmöglichkeit gegeben sein. Beispiele für solche Verbindungen sind Aldehyde oder Di- oder Polyisocyanate. Die geeigneten Kettenverlängerungsreagentien können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.
- Beispiele für anionisch stabilisierte Polyurethan-basierende Bindemittel, die als Bestandteil des wässrigen Bindemittelmixs geeignet sind, in denen (Meth)acrylcopolymer und Polyurethannharz kovalent über in Form interpenetrierender Harzmoleküle verbunden vorliegen, sind z.B. in den EP-A-353 797, EP-A-297 576, DE-A-41 22 265 und DE-A-41 22 266 beschrieben. Es handelt sich um Polymerhydride, die durch Emulsionspolymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomerer in Gegenwart von anionisch stabilisierten Polyurethananen, die gegebenenfalls auch ungesättigt funktionalisiert sind, hergestellt werden.
- Bevorzugt sind dabei die in der DE-A-41 22 265 beschriebenen Polyurethansbasierenden Bindemittel dieses Typs.
- Es handelt sich um Polyurethan-Dispersionen, hergestellt durch radikalisch initiierte Polymerisation von Polyurethan-Makromonomeren mit einem Gehalt an Carboxyl-, Phosphonsäure- oder Sulforsäuregruppen und lateralen Vinylgruppen, sowie gegebenenfalls terminalen Vinylgruppen, Hydroxyl-, Urethan-, Thiourethan- und/oder Harnstoffgruppen.
- Diese Polyurethan-Dispersionsen können im Prinzip auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Ein Weg besteht z.B. darin, daß ein Polyadditionsprodukt hergestellt wird durch Polyaddition von Polyhydroxy-Verbindungen aus der Gruppe Polyhydroxy-polyether, Polyhydroxy-polyester oder Polynydroxy-polycarbonate, weiterhin Polyhydroxycarbonsäuren, Dihydroxyphosphonsäuren oder Polyhydroxysulfinsäuren sowie Polyisocyanaten und einem mindestens zwei Hydroxy- sowie mindestens eine Vinylgruppe enthaltender Monomerer. Die Mengenverhältnisse der Reaktanten, insbesondere an Polyisocyanat, werden so gewählt, daß ein Makromonomer mit terminalen Hydroxylgruppen entsteht. Dieses Makromonomer, das außerdem Carboxyl-, Phosphonsäure- oder Sulfosäuregruppen und laterale Vinylgruppen enthält, wird dann neutralisiert, falls die sauren Gruppen in den Monomeren, die solche Gruppen tragen, nicht bereits von vorneherein in neutralisierter Form eingesetzt wurden.

Zur Herstellung der Polyurethan-Discersionen werden die so erhaltenen Makromonomeren, die Vinylgruppen enthalten, durch Zugabe von Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt und nach an sich bekannten Methoden durch radikalisch initiierte Polymerisation polymerisiert. Bei dieser Polymerisation können, falls nicht von vornherein als sogenannte Reaktiv-verdünner vorhanden, Monomere zugegeben werden, die dann in das Polyurethan mit eingepolymerisiert werden

Bei diesen Monomeren handelt es sich um alpha,beta-ungesättigte Monomere. Beispiele hierfür sind alpha,beta-ungesättigte Vinylmonomeren wie Alkylacrylate, -methacrylate und -crotonate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Di-, Tri-, und Tetraacrylate, -methacrylate, -crotonate von Glykolen, tri- und tetrafunktionellen Alkoholen, substituierte und unsubstituierte Acryl- und Methacrylamide, Vinyl-ether, alpha,beta-ungesättigte Alkenyde und Ketone, Vinylalkylketone mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Vinylether, Vinylester, Diester von alpha,beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, Styrol, Styrolderivate, wie z.B. alpha-Methylstyrol.

Im erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Bindemittelmodul B) sind ebenfalls als anionisch stabilisierte PU-Harze die oben erwähnten Polyurethanpastenharze, z.B. aus DE-A-40 00 889, einsetzbar. Dabei handelt es sich um OH-gruppenhaltige urethanisierte ölfreie Polyester, hergestellt durch Umsetzung von Diisocyanat mit einem Polyolgemisch im Überschuss sowie niedrigmolekularen Dialeukoholen, wovon ein Teil zusätzlich mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Säuregruppe enthält. Das Zahlenmittel der Molmasse dieser PU-Bindemittel liegt bevorzugt bei 3000 bis 200000, besonders bevorzugt unter 50000.

Das zur Herstellung wäßriger Effektbasislacke notwendige Bindemittelmodul B) kann aus einem wäßrigen Bindemittel bestehen. Die wäßrigen Bindemittel können aber auch in Kombination vorliegen. Dabei

Mischung der Bindemittel

Bevorzugt enthält das Bindemittelmodul B) wäßrige Bindemittel auf Basis anionisch stabilisierter Polyurethane. Es kann zweckmäßig sein, wenn ein Teil, z.B. bis zu 50 Gew.-%, der PU-Bindemittel durch Harze auf Basis einer Kombination aus (Meth)acrylcopolymer und Polyesterharz ersetzt werden.

Weiterhin kann das Bindemittelmodul B) wasserverdünnbare Bindemittel auf Cellulosebasis enthalten.

Das wäßrige Bindemittelmodul B) kann weiterhin Aminoplastharze und/oder blockierte Polyisocyanate enthalten. Die Aminoplastharze und die blockierten Polyisocyanate können wasserverdünnbar oder nicht wasserverdünnbar sein und werden bei der Beschreibung des Vernetzermoduls erläutert. Sie liegen in einem Verhältnis zum wasserverdünnbaren Bindemittel von 40 : 60 bis 5 : 95 vcr, jeweils bezogen auf Festharz.

Zusätzlich können rheologiesteuernde Mittel enthalten sein. Weiterhin kann das wäßrige Bindemittelmodul geringe Anteile von üblichen Lösemitteln enthalten, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%. Diese können bspw. eiswärme die für das Effektmodul beschriebenen wasserlöslichen Lösemittel sein. Der Festkörpergehalt des Bindemittelmoduls beträgt bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%.

Das Bindemittelmodul B) kann Neutralisationsmittel für die anionischen Harze enthalten. Hierzu dienen Basen. Beispiele sind Ammoniak oder organische Amine wie Triethylamin, N-Methylmorpholin, Aminoalkohole wie Dimethylisopropanolamin, Dimethylethanolamin, 2-Amino-2-Methylpropanol-1.

Anionische Harze enthaltende wäßrige Bindemittelmodulbausteine besitzen pH-Werte von 7.0 - 8.5. Das Verhältnis von organischem Lösemittel zu Wasser innerhalb des wäßrigen Bindemittelmoduls beträgt bis zu 0.3 : 1, bevorzugt unter 0.2 : 1.

Das erfindungsgemäß verwendete Modulsystem (aus den Modulen A) und B)) kann zusätzlich mindestens ein wäßriges Farbmodul C) umfassen, das neben mindestens einem anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierten wasserverdünnbaren Bindemittel Farbpigmente und/oder Füllstoffe und gegebenenfalls Additive enthält. Bevorzugt enthält jedes Farbmodul C) nicht mehr als 4 verschiedene Farbpigmente und/oder Füllstoffe, besonders bevorzugt handelt es sich um nur ein Farbpigment oder nur einen Füllstoff enthaltende wäßrige Farbmodule. Beispiele für im Farbmodul einsetzbare anorganische oder organische Farbpigmente oder Füllstoffe sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, mikronisierter Glimmer, Talcum, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- oder Pyrropigmente.

Als wasserverdünnbare anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte Harze können die gleichen eingesetzt werden, wie bei dem Bindemittelmodul beschrieben. Es handelt sich bevorzugt um anionische Ladungen tragende Bindemittel, die als Bindemittelkomponente der fertigen wäßrigen Effektbasislacke dienen. Die Harze können Polyester-, Acrylat- oder Polyurethanbasis haben. Es kann sich bei den Harzen um Pastenharze allein oder in Kombination mit filmbildenden Bindemitteln oder Vernetzern handeln. Besonders bevorzugt werden PU-Pastenharze, wie in DE-A-40 00 889 beschrieben, eingesetzt.

Bevorzugt enthält jedes wäßrige Farbmodul C) das gleiche Bindemittel oder Bindemittelgemisch. Es können zusätzlich wasserverdünnbare oder nicht wasserverdünnbare Vernetzerkomponenten im Farbmodul

enthalten sein.

Weiterhin kann das Farbmodul C) geringe Anteile von wasserlöslichen Lösungsmitteln enthalten. Ebenso können Basen als Neutralisationsmittel enthalten sein. Es kann günstig sein, wenn das Farbmodul C) rheologisch estabilisierende Mittel enthält. Weiterhin können im wässrigen Farbmodul C) achtliche Additive wie z.B. Netzmittel, Entschäumer, Veraufsmittel enthalten sein.

Die Herstellung des wässrigen Farbmoduls C) erfolgt im allgemeinen so, daß das Farbpigment oder der Füllstoff in einem Teil des wässrigen Bindemittel oder bevorzugt im Pastenharz angewendet wird. Dies geschieht in jüngsten, dem Fachmann bekannten Aggregaten. Danach wird mit dem restlichen Anteil der wasserverdunntbaren Harze komplettiert. Es kann sich dabei um die selben oder auch um verschiedene Bindemittel, wie in der Dispergierstufe eingesetzt, handeln.

Es entstehen wässrige, lagerstabile Farbmodule C) mit einem Pigment-Bindemittelverhältnis von 0,01 : 1 bis 10 : 1. Der Festkörpergehalt liegt bevorzugt bei 20 bis 80 Gew.-%.

Anionische Harze enthaltende wässrige Farbmodule besitzen pH-Werte von 7,0 bis 10,0. Das Verhältnis von organischen Lösemittel zu Wasser im wässrigen Farbmodul beträgt bis 0,3 : 1, bevorzugt bis zu 0,2 : 1.

Das erfindungsgemäß verwendete Modulsystem kann ein Rheologiemodul D) enthalten. Dieses enthält Wasser und als Rheologiekomponente eine oder mehrere das Fließverhalten des fertigen wässrigen Effektlackes steuernde Substanzen.

Beispiele dafür sind Polymermikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-38 121 beschrieben sind, anorganische Schichtsilikate, z.B. Aluminium-Magnesium-Silikat, Natrium-Magnesium-Schichtsilikate und Natrium-Magnesium-Fluorolithium-Schichtsilikate des Montmorillonityps, Assoziativverdicker, z.B. auf Polyisobutylketosäure oder Cellulosebasis, Polyvinylalkohol, synthetische Polymere mit ionischen Gruppen wie z.B. Poly(methacrylsäure). Diese Substanzen sind im Handel in vielfältiger Form erhältlich.

Das erfindungsgemäß verwendete Modulsystem kann auch ein Vernetzermodul E) enthalten. Das Vernetzermodul E) wird insbesondere dann eingesetzt, wenn der zu fertigende wässrige Effektlack unter Verwendung solcher Harze hergestellt wird, die vernetzbare Gruppen im Molekül enthalten.

Beispiele für im Vernetzermodul enthaltene Vernetzerharze sind Aminoplastharze und/oder blockierte Isocyanate. Es handelt sich um teilweise oder vollständig vereinigte Amin-Formaldehyd-Kondensationsharze und/oder blockierte Polyisocyanate mit mindestens zwei reaktiven Stellen pro Molekül.

Solche Aminoplastharze sind beispielsweise beschrieben in Ullmann "Encyclopaedia of Industrial Chemistry", 5. Auflage, Vol. A2, Kapitel "Amincresins", Seiten 115 - 141 (1985) und Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band 14/2, Seiten 319 - 388 (1962). Die Harze werden nach dem Stand der Technik hergestellt und von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten.

Beispiele für solche Aminoplastharze sind Amin-Formaldehyd-Kondensationsharze, die durch Reaktion von Aldehyden mit Melamin, Guanamin, Benzoguanamin oder Dicyandiamid entstehen. Die Aminogruppen der Alddehyd-Kondensationsprodukte werden dann teilweise oder vollständig mit Alkoholen vereinigt.

Beispiele für blockierte Isocyanate sind beliebige Di- und/oder Polyisocyanate, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, die aktiven Wasserstoff enthält. Als Di- und/oder Polyisocyanate können auch entsprechende isocyanatgruppennahige Prepolymere verwendet werden. Die organischen Di- und/oder Polyisocyanate weisen eine mittlere Molmasse von 112 bis 2000, zweckmäßig eine mittlere Isocyanatfunktionalität von 2 bis 8 auf. Es handelt sich z.B. um aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, gegebenenfalls auch sterisch gehinderte Polyisocyanate. Als Polyisocyanate sind besonders gut die sogenannten "Lackpolyisocyanate" geeignet, die aus bekannten Diisocyanaten hergestellt werden.

Typische Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Propylenendiisocyanat, Tetramethylxylyendiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Cyclonexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, Merricyclohexandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Gut eisertbare Isocyanate sind auch die Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate, die beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkanolen der Molmasse 62 bis 300, insbesondere Trimethylolpropan, erhalten werden können.

Niedermolekulare Verbindungen zum Blockieren von NCO-Gruppen sind bekannt. Beispiele dafür sind aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, Dialkylaminocarboole, Oxime, Lactame, Imide, Hydroxyalkylester, Mannosäure-oder Acetessigsäureester.

Das Vernetzermodul kann der Vernetzer allein enthalten; jedoch können auch ein oder mehrere organische Lösemittel, Wasser, ein oder mehrere anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte, wasserverdünnbare Bindemittel und/oder ein oder mehrere lackübliche Additive enthalten sein. Es handelt sich beispielweise um die gleichen, wie sie für die anderen Module beschrieben sind.

Die verschiedenen Module sind age-stabil. Sie können erfindungsgemäß als Modulsystem verwendet werden. Weiterhin ist es möglich, mehrere gleiche oder unterschiedliche Module zu neuen lagerstablen

Kombinationsmodulen zu mischen. Beispielsweise können verschiedene Effekt- und/oder Farbmodule gemischt werden. Ebenso können Vernetzermodul und Bindemittelmodul gemischt werden. Ebenso kann das Rheologiemodul mit dem Effekt- oder Farbmodul gemischt werden. Es hat sich als zweckmäßig gezeigt, ein Modulsystem zum Abmischen von Überzugsmitteln zu wählen, bei dem Effektmodul und Bindemittelmodul sowie gegebenenfalls Farbmodul getrennt gehalten werden. Rheologie- und/oder Vernetzermodul können getrennt oder auch vermischt mit dem anderen Modulausteinen vorliegen.

Die erfundungsgemäße Herstellung der wäßrigen einkomponentigen Effektbasislacke erfolgt durch einfaches Vermischen des Effektmoduls mit dem Bindemittelmodul und gegebenenfalls dem Farbmodul und/oder dem Rheologiemodul und/oder dem Vernetzermodul. Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe beliebig, bevorzugt werden jedoch die Module mit den höchsten Viskositäten und dem größten Volumenanteil vorgelegt. Nach dem Vermischen kann durch Zugabe von deionisiertem Wasser auf Applikationsviskosität eingestellt werden.

Der fertige erfundungsgemäß hergestellte Effektbasislack hat bevorzugt Festkörpergehalte von 10 - 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 - 30 Gew.-%, bei einem Pigment-Bindemittelverhältnis von 0.06 : 1 bis 0.6 : 1. Die Harzzusammensetzung innerhalb des Lackfestkörpers ist dabei in jedem einzelnen Effektbasislack konstant, wobei im Falle solcher Effektbasislacke, die Vernetzerharze enthalten, innerhalb der Festharzzusammensetzung ein Verhältnis von filmbildenden Bindemittel zu Vernetzerharzen von 95 : 5 bis 60 : 40 gegeben ist.

Der Lösemittelanteil beträgt unter 20 Gew.-%, bevorzugt unter 10 Gew.-%. Der pH-Wert der wäßrigen Basislacke ergibt sich aus den Modulausteinen durch Mischung. Dabei ist eine Korrektur des pH-Werts ... m

können jedoch auch länger als 12 Monate gelagert werden.

Die erfundungsgemäß hergestellten wäßrigen Effektbasislacke können nach üblichen Methoden appliziert werden. Bevorzugt werden sie durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 10 - 25 µm appliziert und im Naß-in-Naß-Verfahren verarbeitet, das heißt nach einer Ablüfphase bei 20 - 80 °C werden sie mit einem üblichen Klarlack in einer Trockenschichtdicke von bevorzugt 30 - 60 µm überlackiert und gemeinsam mit diesem bei Temperaturen zwischen 20 und 140 °C getrocknet oder vernetzt.

Die so erhaltenen Mehrschichteffektlackierungen entsprechen den heute üblichen Anforderungen in der Kraftfahrzeuglackierung. Die erfundungsgemäß hergestellten wäßrigen Effektbasislacke sind somit geeignet für die Fahrzeugerstlackierung und -reparaturlackierung, sie können jedoch auch in anderen Bereichen, wie z.B. der Kunststofflackierung, insbesondere Fahrzeugteilelackierung, eingesetzt werden.

Das erfundungsgemäß eingesetzte Modulsystem besteht aus einzelnen lagerstabilen Modulen. Die Module enthalten filmbildende Bindemittel, die in Lösemittelform oder in wäßriger Phase herstellbar sind. Mit dem erfundungsgemäß eingesetzten Modulsystem lassen sich lösemittelarme, wäßrige Effektbasislacke, die eine gute Langzeitlagerstabilität besitzen, herstellen. Insbesondere wird eine rationalisierte Lagerung und Fertigung der wäßrigen Effektbasislacke erreicht.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile (T) beziehen sich auf das Gewicht.

40 Beispiel 1

Herstellung einer PU-Dispersion gemäß der noch nicht veröffentlichten DE-Patentanmeldung P 42 24 617, Herstellungsbeispiel 3

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Heizung und Rückflußkühler werden 1005 g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus Adipinsäure, Isophthalsäure und Hexandiol mit einer OH-Zahl von 102) auf 90 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 1.8 g Trimethylolpropan sowie 393 g Isophorondiisocyanat zugesetzt. Diese Temperatur wird gehalten bis die NCO-Zahl 3.8 beträgt. Nach Abkühlen auf 60 °C werden eine Lösung aus 35.3 g Dimethylolepropionsäure, 26,1 g Triethylamin und 250 g N-Methylpyrrolidon zugegeben. Nach Erwärmen auf 80 °C wird gehalten, bis eine NCO-Zahl von 1,5 erreicht ist. Es wird mit der molaren Menge entionisiertem Wasser gemischt und die Lösung wird bei 80 °C gehalten, bis kein Isocyanat mehr nachweisbar ist. Anschließend wird mit soviel Wasser verdünnt, bis eine flüssige Dispersion mit 34 Gew.-% Festkörper entsteht

Beispiel 2

Herstellung eines Effektmoduls A.

- 5 Folgende Bestandteile sind im Effektmodul enthalten:
32.0 Teile einer üblichen PolyurethanDispersion (gemäß DE-A-4122265, Beispiel 1) mit 35 % FK (FK = Fustkörpergehalt),
13.4 Teile einer handelsüblichen für Wassercasislack geeigneten Aluminiumpaste (mit 60 % Aluminium),
1.3 Teile eines Aluminium-Benetzungsadditivs auf Basis organischer Phosphorsäurederivate,
19 7.7 Teile n-Butanol,
3.3 Teile eines handelsüblichen Verdickers auf Polyacrylsäurebasis,
3.3 Teile N,N-Dimethylethanolamin
Die Aluminiumpaste wird vorgelegt und mit dem Lösemittel und den Additiven angemischt. Anschließend wird das Bindemittel dazugegeben und gut vermischt.

15

Beispiel 3

Herstellung eines Effektmoduls B

- 20 Analog zu Beispiel 2 werden 35 Teile der PU-Dispersion aus Beispiel 1, 20 Teile der Aluminiumpaste aus Beispiel 2, 2 Teile des Benetzungsadditivs aus Beispiel 2, 25 Teile Butylglykol, 1.8 Teile des Verdickers aus Beispiel 2 und 0.2 Teile N,N-Dimethylethanolamin verarbeitet. Danach wird mit 16 Teilen deionisiertem Wasser verdünnt.

25 **Beispiel 4**

Herstellung eines Bindemittelmoduls A

- Nachfolgend genannte Bestandteile werden unter Rühren gut miteinander vermischt:
- 30 42.0 Teile einer ölichen PolyurethanDispersion (gemäß DE-A-4122265, Beispiel 1) mit 35 % FK,
47.0 Teile volllentsalztes Wasser,
2.3 Teile n-Butanol,
6.0 Teile Butylglykol,
1.4 Teile eines handelsüblichen Verdickers auf Polyacrylsäurebasis,
5 1.3 Teile N,N-Dimethylethanolamin.

Beispiel 5

Herstellung eines Bindemittelmoduls B

- 40 Analog zu Beispiel 4 werden 26,2 Teile der PU-Dispersion aus Beispiel 1, 8,8 Teile HexamethoxymethyImelamin, 5 Teile n-Butanol, 3,5 Teile des Verdickers aus Beispiel 2, 0,25 Teile N,N-Dimethylethanolamin und 56,25 Teile deionisiertes Wasser gut vermischt.

45 **Beispiel 6**

Herstellung eines blauen Farbmoduls A

- Das Farbmodul enthält folgende Bestandteile:
- 50 42,0 Teile eines üblichen Polyurethanpastenharzes (gemäß DE-A-4000889) mit 30 % FK,
34,0 Teile eines handelsüblicher blauen Kupferphthalocyanin-Pigmentes,
5,0 Teile eines Dispergierhilfsmittels (Disperse Ayd W22),
13,85 Teile volllentsalztes Wasser
0,15 Teile N,N-Dimethylethanolamin.
55 Zunächst wird das Pigment in einem Gemisch aus Additiven und etwa der Hälfte des Pastenharzes angemischt. Danach werden das restliche Pastenharz, Amin und Wasser zugegeben und gut vermischt.

Beispiel 7

Herstellung eines grünen Farbmoduls B

- 5 Analog zu Beispiel 6 wurden 45 Teile des Pastenharzes aus Beispiel 6, 30 Teile eines handelsüblichen grünen Phthalocyaninpigmentes, 5 Teile des Dispergierhilfsmittels aus Beispiel 6, 2 Teile Butylglykol, 17,9 Teile deionisiertes Wasser und 0,1 Teile N,N-Dimethylethanolamin verarbeitet.

Beispiel 8

- 10 Herstellung von wässrigen Effekt-Basislacken

Durch gleichmäßiges Vermischen der in der Tabelle angegebenen Module wurden lagerstabile, wässrige Effektbasislacke hergestellt:

EFFEKTWASSERBASISLACKE				
	A (Silber-Metallic)	B (Silber-Metallic)	C (Blau-Metallic)	D (Grün-Metallic)
Bindemittel-Modul A	70 T		60 T	
Bindemittel-Modul B		80 T	20 T	75 T
Effektmodul B Farbmodul A Farbmodul B			20 T	10 T
T = Gewichtsteile				

Patentansprüche

- 30 1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Überzugsmitteln mit abstimmbarem optischem Effekt, durch Vermischen von mindestens zwei lagerbeständigen, vorgemischten wässrigen Modulen, dadurch gekennzeichnet, daß
- 35 A) mindestens ein wässriges, ein oder mehrere Effektpigmente, ein oder mehrere anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte wasserverdünnbare Bindemittel, ein oder mehrere organische Lösemittel, mindestens 20 Gew.-% Wasser, sowie gegebenenfalls lackübliche Additive enthaltendes Effektmodul, und
- 40 B) mindestens ein wässriges, ein oder mehrere anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte wasserverdünnbare Bindemittel, Wasser, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel, einen oder mehrere Vernetzer und/oder lackübliche Additive enthaltendes Bindemittelmodul, miteinander vermischt werden.
- 45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Effektmodul A) verwendet, das Metallicpigmente und/oder Interferenzpigmente als Effektpigmente enthält.
- 50 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Effektmodul A) verwendet, das anionisch stabilisierte Bindemittel bei einem pH-Wert von 7,0 bis 9,0 enthält.
- 55 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Effektmodul A) verwendet, das als Effektpigment ausschließlich Metallicpigmente enthält, wobei der Metallicpigment-Gehalt 3 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile des Effektmoduls bei einem Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 0,02 : 1 bis 10 : 1, bezogen auf das Festkörpergewicht und bei einem pH-Wert von 7,2 bis 8,0, beträgt.
- 55 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Effektmodul Metallicpigmente auf der Basis wasserempfindlicher Metalle, wie Aluminium und Stahl, enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Effektmodul auf der Basis eines oder mehrerer anionisch stabilisierter Bindemittel verwendet.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man mit mehreren Effektmodulen arbeitet, die jeweils das gleiche Bindemittel oder Bindemittelgemisch enthalten.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Effektmodule mit einem Wassergehalt von mindestens 50 Gew.-% verwendet.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Effektmodul A) und/oder das Bindemittelmodul B) ein oder mehrere Bindemittel auf der Basis von Polyurethanharzen enthält.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zum Effektmodul A) und zum Bindemittelmodul B) verwendet:
 - C) mindestens ein, ein oder mehrere Pigmente und/oder Füllstoffe, um oder mehrere anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte wasserlösliche Bindemittel Wasser sowie gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel und/oder lackübliche Additive enthaltendes Farbmodul, und/oder
 - D) mindestens ein, eine oder mehrere organische oder anorganische die Rheologie steuernde Mittel und Wasser, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte wasserlösliche Bindemittel und/oder ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthaltendes Rheologiemodul, und/oder
 - E) mindestens ein, ein oder mehrere Vernetzungsmittel, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösungsmittel, Wasser, ein oder mehrere anionisch und/oder nicht-ionisch stabilisierte wasserlösliche Bindemittel und/oder lackübliche Additive enthaltendes Vernetzmodul.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbmodul C) einen Festkörpergehalt von 20 bis 80 Gew.-% aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzmodul E) ein oder mehrere blockierte Isocyanate und/oder ein oder mehrere Aminoplastharze als Vernetzungsmittel enthält.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Module in derartigen Mengenverhältnissen vermischt, daß das entstehende Überzugsmittel weniger als 20 Gew.-% organische Lösungsmittel enthält.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 0827

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
X	EP-A-0 379 158 (KANSAI PAINT) * Seite 3, Zeile 9 - Seite 5, Zeile 44; Ansprüche 1-6 *	1-13 ---	C09D5/02 C08G18/08
X	WO-A-92 17546 (BASF) * Seite 9, Zeile 29 - Seite 12, Zeile 10; Ansprüche 1-17 *	1-13 ---	
D, X	WO-A-92 17554 (BASF) * Ansprüche *	1-13 ---	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CLS)		
C09D C08G		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Rechercherort	Abschließendes der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	4. Mai 1994	Bourgonje, A

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1000/02 (PATCO) 01